

【物件名】

刊行物 2

刊 行 物 2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-185952

(P2000-185952A)

(43) 公開日 平成12年7月4日(2000.7.4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 4 B 22/14		C 0 4 B 22/14	A
	22/06	22/06	A
	24/12	24/12	Z
E 2 1 D 11/10		E 2 1 D 11/10	A
			D

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-289912
 (22) 出願日 平成11年10月12日(1999.10.12)
 (31) 優先権主張番号 特願平10-291184
 (32) 優先日 平成10年10月13日(1998.10.13)
 (33) 優先権主張国 日本(J P)

(71) 出願人 000000240
 太平洋セメント株式会社
 東京都千代田区西神田三丁目8番1号
 (72) 発明者 細川 俊史
 千葉県佐倉市大作二丁目4番2号 太平洋
 セメント株式会社佐倉研究所内
 (72) 発明者 松浦 茂
 千葉県佐倉市大作二丁目4番2号 太平洋
 セメント株式会社佐倉研究所内
 (74) 代理人 100081086
 弁理士 大家 邦久 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セメント用液体急結剤

(57) 【要約】

【課題】 急結性および貯蔵安定性に優れたセメント
 系吹付け材用液体急結剤の提供

【解決手段】 Al_2O_3 成分と SO_3 成分とを主成分と
 し、好ましくは SiO_2 成分を含有する水性懸濁液であ
 って、液中の Al_2O_3 成分と SO_3 成分のモル比(A/S比)
 が $0.35 < A/S \text{ 比} < 0.5$ の範囲であることを特徴と
 するセメント用液体急結剤。

【添付書類】



BEST AVAILABLE COPY

(2)

特開2000-185952

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Al_2O_3 成分と SiO_2 成分とを主成分とする水性懸濁液であって、液中の Al_2O_3 成分と SiO_2 成分のモル比(A/S比)が $0.35 \leq A/S \leq 0.5$ の範囲であることを特徴とするセメント用液体急結剤。

【請求項2】 Al_2O_3 成分が8重量%以上～15重量%以下、 SiO_2 成分が15重量%以上～25重量%以下であり、残部が水であることを特徴とする請求項1に記載するセメント用液体急結剤。

【請求項3】 Al_2O_3 成分および SiO_2 成分と共に Si 成分を含有する水性懸濁液であって、液中の Al_2O_3 成分と SiO_2 成分のモル比(A/S比)が $0.35 \leq A/S \leq 0.5$ の範囲であることを特徴とする請求項1または2に記載するセメント用液体急結剤。

【請求項4】 Al_2O_3 成分が8重量%以上～15重量%以下、 SiO_2 成分が15重量%以上～25重量%以下、 Si 成分が無水換算で1重量%以上～15重量%以下であり、残部が水であることを特徴とする請求項1、2または3に記載するセメント用液体急結剤。

【請求項5】 水性懸濁液中の懸濁粒子の累積粒度分布による粒径d(50)が $1 \sim 3.5 \mu m$ および累積粒度分布による粒径d(90)が $20 \sim 500 \mu m$ であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載するセメント用液体急結剤。

【請求項6】 Al_2O_3 成分および SiO_2 成分として硫酸アルミニウムを用い、かつ該硫酸アルミニウムの含有量が無水換算で溶解度以上～溶解度の1.5倍量以下であり、未溶解の硫酸アルミニウム粒子を含有する請求項1～5のいずれかに記載のセメント用液体急結剤。

【請求項7】 安定化剤としてアミン類を含有する請求項1～6のいずれかに記載するセメント用液体急結剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、トンネルや地下構造物などの工事に際し、天井や壁面にモルタルやコンクリートなどのセメント系材料を吹付け施工する際に使用する液体急結剤に関する。

【0002】

【従来の技術】トンネルや地下構造物などの覆工法として、急結剤と圧縮空気を利用して型枠を使用せずにモルタルやコンクリートを施工面に直接吹き付ける吹付け工法が従来から知られている。この吹付け工法には、

(a)セメント、細骨材および粗骨材からなるコンクリート材料に予め急結剤を混合し、この混合粉末に吹付けノズル手前で水を加えて生コンクリートとして吹付ける乾式工法と、(b)セメント、細骨材、粗骨材および水を混練りして生コンクリートとし、これに吹付けノズル手前で急結剤を添加する湿式工法とがある。いずれの工法においても、急結剤としてはカルシウムアルミネート系やカルシウムサルフォアルミネート系などの粉体急結剤が

従来から使用されてきた。この急結剤は粉体であるためにコンクリートに添加する際に飛散し、必要量を安定的に添加するのが困難であり、またコンクリートとの十分な混合が行われなため、吹付けられたコンクリート硬化体が不均質になりやすい問題がある。さらに、粉体急結剤の飛散により大量の粉塵を発生させ作業環境を悪化させるなどの問題があった。

【0003】これらの欠点を解消するため、シリカゾルやアルミニウム系化合物などからなる液体タイプの急結剤がこれまで考案されている。これら急結剤は吹付け施工の際、液体であることから、コンクリートに添加される時に飛散することなく必要量を安定に添加でき、そのために吹付けられたコンクリート硬化体が均質となり、また粉塵の発生が少なく、取り扱い易いなどの利点がある。しかし、現状の液体タイプの急結剤は、その急結性能が十分とはいえず、実用に供するには急結剤がコンクリートに混合された後に数分以内の急結剤による初期硬化性能を改善する必要があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の液体急結剤における上記問題を解決するものであり、初期強度の発現に優れた液体急結剤を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、(1) Al_2O_3 成分と SiO_2 成分とを主成分とする水性懸濁液であって、液中の Al_2O_3 成分と SiO_2 成分のモル比(A/S比)が $0.35 \leq A/S \leq 0.5$ の範囲であることを特徴とするセメント用液体急結剤に関する。この液体急結剤は、例えばその具体的な成分量が、(2) Al_2O_3 成分が8重量%以上～15重量%以下、 SiO_2 成分が15重量%以上～25重量%以下であり、残部が水であるものが好ましい。 Al_2O_3 成分と SiO_2 成分が上記範囲内であることにより優れた初期急結性および強度の発現性を発揮する。

【0006】さらに、本発明の上記液体急結剤は、(3) Al_2O_3 成分および SiO_2 成分と共に Si 成分を含有する水性懸濁液であって、液中の Al_2O_3 成分と SiO_2 成分のモル比(A/S比)が $0.35 \leq A/S \leq 0.5$ の範囲であることを特徴とするものである。この液体急結剤は、例えばその具体的な成分量が、(4) Al_2O_3 成分が8重量%以上～15重量%以下、 SiO_2 成分が15重量%以上～25重量%以下、 Si 成分が無水換算で1重量%以上～15重量%以下であり、残部が水であるものが好ましい。シリカ成分を含有することにより、吹付け面に対する付着性が向上し、またセメントの初期強度を高めると共に長期強度の増進にも寄与する。

【0007】また本発明の上記液体急結剤は、(5)水性懸濁液中の懸濁粒子の累積粒度分布による粒径d(50)が $1 \sim 3.5 \mu m$ および累積粒度分布による粒径d(90)が $20 \sim 500 \mu m$ であるものが好ましい。懸濁粒子が上記

3

範囲内にあることにより、粒子の分散性が良好に維持され、水性懸濁液としての安定性に優れる。

【0008】さらに、本発明の上記液体急結剤は、(6) Al_2O_3 成分および SO_3 成分として硫酸アルミニウムを用い、かつ該硫酸アルミニウムの含有量が無水換算で溶解度以上～溶解度の1.5倍量以下であり、未溶解の硫酸アルミニウム粒子を含有するものを含む。また、(7)安定化剤としてアミン類を含有するものを含む。溶解度以上の硫酸アルミニウムを用いることにより適度なA/S比の水性懸濁液を得ることができ、また、アミン類を含有することにより懸濁液の安定性が更に向上する。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施形態に即して具体的に説明する。本発明の液体急結剤は、 Al_2O_3 成分と SO_3 成分とを主成分とし、好ましくはシリカ(SiO_2 成分)を含有する水性懸濁液であって、液中の Al_2O_3 成分と SO_3 成分のモル比(A/S比)が $0.35 \leq A/S$ 比 ≤ 0.5 の範囲であることを特徴とするものである。

【0010】本発明の液体急結剤における Al_2O_3 成分は、液中に溶解するアルミニウムイオンとして含まれ、また液中に分散するアルミナ(Al_2O_3)粒子、水酸化アルミニウム($Al(OH)_3$)粒子、硫酸アルミニウム水和物粒子などの懸濁粒子として含まれる。具体的には、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウムなどの水溶性アルミニウム塩類、水酸化アルミニウム、活性アルミナ、アルミナゲルなどアルミニウム化合物、明礬類、メタカオリン、酸性白土などアルミニウムを含有する原料およびこれらの混合物などから供給される。また、 SO_3 成分は硫酸アルミニウム、硫酸マグネシウム、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウムなど硫酸塩から供給される。なお、 Al_2O_3 成分と SO_3 成分の両成分を有するものとして硫酸アルミニウムが好ましい。

【0011】本発明の液体急結剤は、液中の Al_2O_3 成分と SO_3 成分のモル比(Al_2O_3 成分/ SO_3 成分、A/S比と略記)が $0.35 \leq A/S$ 比 ≤ 0.5 の範囲に調整されたものである。このモル比が0.35未満では急結性が低く、0.5を超えると数十分から数十時間までのセメントの初期強度の発現が低下し、また液としての安定性が損なわれ貯蔵安定性が劣化する。個々の成分量としては、 Al_2O_3 成分は8重量%以上～15重量%以下、 SO_3 成分は15重量%以上～25重量%以下が好ましい。

【0012】 Al_2O_3 成分および SO_3 成分として硫酸アルミニウムを用いる場合、硫酸アルミニウムの含有量は、無水換算で、溶解度以上～溶解度の1.5倍量以下、好ましくは溶解度以上～溶解度の1.25倍量以下が適当である。この濃度範囲の硫酸アルミニウムを用いることにより、未溶解の硫酸アルミニウム水和物粒子を懸濁粒子として含む水性懸濁液を得る。この場合、A/S

(3)

特開2000-185952

4

SO_3 成分と SO_3 成分の量比は液中の未溶解の硫酸アルミニウム水和物粒子と溶解した硫酸アルミニウムとの両者を含む酸化物換算量比である。なお、硫酸アルミニウムのA/S比は約0.33であるので、これを単独で用いると本発明のA/S比の範囲から外れる。従って、硫酸アルミニウムを用いる場合には、上記A/Sモル比の範囲になるよう別に Al_2O_3 成分を補充するなどしてモル比を調整する。

【0013】なお、水性懸濁液中の硫酸アルミニウム相当量とその溶解度より少ないと、十分な初期硬化性能が得られない。一方、硫酸アルミニウム相当量が溶解度の1.5倍量よりも大幅に増すと、初期硬化性能は向上するが次第に水性懸濁液の安定性が損なわれて沈殿が生成し、急結剤の圧送ポンプや送液パイプを詰まらせる虞がある。因みに、25℃での硫酸アルミニウムの水に対する溶解度は無水換算で38.5g/100g水(理化学辞典)であり、これより多くの硫酸アルミニウム成分が含有されることによって性能が向上する。

【0014】本発明の液体急結剤は、好ましくはシリカ粒子(SiO_2 成分)を含有する。このシリカ粒子はモルタルまたはコンクリートに添加されると急速にゲル化が進行し、モルタルまたはコンクリートに粘着性を与え、吹付け面への付着性を向上させる。また、添加数時間の間にセメント中のエーライト成分あるいはビーライト成分の水和を促進させ、初期強度発現を高めると共に長期強度の増進にも有効に作用する。

【0015】上記シリカ成分の含有量は、急結剤の全体重量に対し、無水換算で1重量%以上～15重量%以下が適当であり、3～10重量%の範囲が好ましい。この量が1重量%未満ではその添加効果が認められず、また15重量%を上回ると相対的に他の有効成分の含有量が制限されて急結性が低下し、また液の粘性が高くなり過ぎるので好ましくない。

【0016】上記シリカ成分は、珪石粉末、シリカフューム、沈降性シリカ、アルミノケイ酸塩、ス멕タイトまたはス멕タイト型ケイ酸マグネシウムおよびこれらの混合物などのシリカ化合物から供給される。このうち沈降性シリカが好ましい。沈降性シリカはケイ酸アルカリ金属と酸(一般には無機酸)を反応させて生じるシリカの沈降物であり、シリカの上記作用効果を発現し易い。

【0017】本発明の液体急結剤は水性懸濁液であり、懸濁粒子としてアルミナ粒子、水酸化アルミニウム粒子、硫酸アルミニウム水和物粒子、シリカ粒子など種々の懸濁粒子を含む。これらの粒子は液中で一部凝集して分散している。これらの懸濁粒子の粒度は累積粒度分布による粒径d(50)が1～35 μm であって、かつ累積粒度分布による粒径d(90)が20～500 μm であることが好ましい。なお、累積粒度分布による粒径d(50)とは分散している粒子の粒径の小さいほうから累積した累積粒度分布において、累積値が50重量%である粒径を意

(4)

特開2000-185952

5

6

味する。同様に、累積粒度分布による粒径 $d(90)$ とは分散している粒子の粒径の小さいほうから累積した累積粒度分布において、累積値が90重量%である粒径を意味する。これらの粒度はシーラス粒度分析器のレーザー散乱によって測定することができる。懸濁粒子が上記範囲内にある場合は粒子の分散性が確保され、水性懸濁液としての安定性に優れる。

【0018】本発明の液体急結剤は各 Al_2O_3 成分、 SiO_2 成分および SiO_2 成分と共にアミン類を含有することが好ましい。アミン類は上記水性懸濁液中において、アルミニウム成分が析出分離して沈降するのを抑制し、水性懸濁液の安定性を高める作用を有する。このアミン類は、脂肪族アミンおよび芳香族アミンのいずれか一方、あるいは両者の混合物を使用できる。なお、少なくとも脂肪族アミンを含有することが好ましく、さらに脂肪族アミンのうちアルカノールアミンが好ましい。また、アルカノールアミンとしては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンのうち少なくとも1種類以上を含有することが好ましい。これらアルカノールアミンは上記水性懸濁液の安定性改善に一層寄与する。

【0019】上記アミン類の含有量は、好ましくは液体急結剤中で0.1~10重量%が適当であり、0.2~8重量%が特に好ましい。アミン類の含有量が0.1重量%未満ではその添加効果が不十分であり、一方10重量%を上回るとコンクリートの中長期強度に悪影響を及ぼす虞があるので好ましくない。本液体急結剤中には、上述の成分以外に、液の安定性を損ねない範囲内で一般に知られている有機系の分散剤を含有することは何ら支障ない。

*【0020】本発明の上記液体急結剤は、混練りしたセメントモルタルないしコンクリートを吹付ける際に、吹付けノズルの手前で、これらのセメント材料に所定量を添加して使用する。吹付け材料のセメントの種類は限定されない。普通ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメント等のポルトランドセメント類、高炉セメント、シリカセメント、フライアッシュセメント等の混合セメントなどを広く使用することができる。また、セメント材料は、通常使用される減水剤やA₁減水剤などのセメント分散剤、増粘剤などの混和剤、シリカフュームやフライアッシュや石灰石微粉末などの混和材および各種繊維材料を含むものであっても良い。

【0021】

【実施例および比較例】以下、本発明を実施例によって具体的に示す。なお、これらの実施例は本発明を限定するものではない。

【0022】実施例1および比較例1

温度25℃の室温において、表1に示す配合の水性懸濁液からなる各急結剤A~Gを調製した。また、表1の急結剤Cについて、これにアミン類を添加した急結剤I~Mを調整した(表2)。これらの原料として、硫酸アルミニウム、活性アルミナ(γ-7 μ mタイプ)および沈降性シリカを用いた。なお、急結剤(A~M)の硫酸アルミニウムの濃度はその25℃での溶解度38.5g/100g水より大きく、未溶解の硫酸アルミニウム粒子が液中に懸濁した水性懸濁液である。この硫酸アルミニウム粒子は偏光顕微鏡の観察により確認した。

【0023】

【表1】

*30

急結剤		Al_2O_3 (wt%)	SiO_2 (wt%)	A/S シ比	SiO_2 (wt%)	水分 (wt%)	硫酸Al 濃度 (g/100g水)	懸濁粒子径 (μm)	
								d(50)	d(90)
実施例	A	11.6	21.0	0.43	—	67.5	44.3	16.5	50.7
	B	10.0	18.0	0.44	7.0	65.0	59.6	27.4	168
	C	9.6	20.0	0.37	5.0	65.5	43.5	22.8	141
	D	11.5	20.0	0.45	4.0	64.5	44.2	26.3	136
	E	12.5	20.0	0.49	3.0	64.5	44.2	20.1	126
	F	12.0	24.0	0.39	6.0	68.0	59.0	33.8	246
比較	G	7.0	20.0	0.27	5.0	68.0	41.9	22.2	153
	H	15.0	17.0	0.89	8.0	62.0	39.1	20.4	164

【0024】

【表2】

(5)

特開2000-185952

7

8

表2 アミン類含有

急結剤		Al ₂ O ₃ (wt%)	SO ₃ (wt%)	A/S モル比	SiO ₂ (wt%)	水分 (wt%)	アミン成分 (wt%)
実施例	I	11.2	19.4	0.45	3.9	62.5	MEA 3
	J	11.1	19.2	0.45	3.8	61.9	DEA 4
	K	10.6	18.4	0.45	3.7	59.3	DEA 8
	L	10.9	19.0	0.45	3.8	61.3	TEA 5
比較	M	9.8	17.0	0.45	3.4	54.8	DEA 15

MEA:モノエタノールアミン、DEA:ジエタノールアミン、TEA:トリエタノールアミン

【0025】実施例2および比較例2

表1および表2の各急結剤について安定性試験を実施した。安定性試験は以下の促進試験により行った。まず、各液体急結剤500mlを透明なポリ容器に入れて、温度制御できる装置に収納した。次に装置内を0℃に下げて6時間保持した後に40℃まで6時間かけて昇温し、4*

10* 0℃に6時間保持した。この後、0℃まで6時間かけて降温した。これを1サイクルとして1~3月間試験を継続し、1ヶ月後および3ヶ月後の各急結剤の性状を観察した。この結果を表3に示す。

【0026】

【表3】

急結剤	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
1月後	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○
3月後	○	○	○	○	○	△	○	×	○	○	○	○	○

(注) ○:変化なし良好、△:凝集物少量存在、やや不良、×:凝集物多量存在、不良

【0027】実施例3及び比較例3

表1および表2に示す各急結剤を用い、表4に示す配合のコンクリートを製造して吹付け試験を行った。この試験は混練したコンクリート吹付け材をポンプで圧送し、吹付けノズルの手前3mで急結剤をセメントに対して12重量%添加し、プルアウト試験用型枠および木製型枠に吹付けを行った。吹付けたコンクリートの硬化性能評価として、凝結終了後の3時間材齢および24時間材齢のものについてプルアウト試験を行い、また圧縮強度試験は28日材齢および91日材齢のものを木製型枠供試体からコア抜きした供試体(直径50mm×長さ100mm)について行った。なお急結剤添加後の吹付け性状については目視および触感で評価した。この結果を表5に示した。表5に示すように、本発明の実施例は何れも吹付け状態が良く優れた急結性を示した。一方、比較例Hの急結性は良好であったが、比較例GとMは急結性が不良であっ

た。また、強度試験において本発明の実施例は何れも3時間強度が高く良好な急結性を示した。一方、比較例Gは3時間強度が低く、比較例Hは3時間強度および24時間強度が低い傾向を示した。比較例Mについては全材齢を通して強度が低かった。

【0028】

【表4】

表4 コンクリート配合

単位量(kg/m ³)				W/C (%)	s/a (%)
水	セメント	細骨材	粗骨材		
200	500	937	634	40	60

セメント:早強ポルトランドセメント(比重3.14,太平洋セメント社製品)

細骨材:小笠原産砂(比重2.60)

粗骨材:岩盤産硬質砂岩砕石(比重2.64)

【0029】

【表5】

(6)

特開2000 185952

9

10

	急結剤	急結性	ブルアウト試験値 (MPa)		圧縮強度(MPa)	
			3時間	24時間	28日	91日
実施例	A	良好	2.6	15.6	47.3	52.1
	B	良好	3.0	17.1	51.5	59.8
	C	良好	2.5	16.8	50.6	57.1
	D	良好	3.2	17.2	51.5	58.6
	E	良好	3.3	16.5	49.8	56.9
	F	良好	3.7	18.3	51.1	60.2
比較	G	不良	1.4	10.2	49.1	58.0
	H	良好	2.1	11.4	47.7	57.4
実施例	I	良好	2.9	17.3	49.6	57.5
	J	良好	3.1	18.8	48.5	56.5
	K	良好	2.4	15.2	46.9	54.3
	L	良好	2.5	15.7	47.2	53.7
比較	M	不良	1.0	10.5	37.8	44.2

【0030】

【発明の効果】本発明の急結剤はモルタルやコンクリートなどのセメント系吹付け材に用いることにより、急結性および強度発現性に優れた効果を得ることができる。*

*また、液としての安定性に優れており、長期間の保存が可能である。さらに、液体であることから使用時の粉塵が少なく作業環境の悪化を避けることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷
// C 0 4 B 103:12

識別記号

F I

デフォード(参考)

(72)発明者 小林 久美子

千葉県佐倉市大作二丁目4番2号 太平洋
セメント株式会社佐倉研究所内

(72)発明者 副田 孝一

千葉県佐倉市大作二丁目4番2号 太平洋
セメント株式会社佐倉研究所内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-185952

(43)Date of publication of application : 04.07.2000

(51)Int.Cl.

C04B 22/14
C04B 22/06
C04B 24/12
E21D 11/10
// C04B103:12

(21)Application number : 11-289912

(71)Applicant : TAIHEIYO CEMENT CORP

(22)Date of filing : 12.10.1999

(72)Inventor : HOSOKAWA YOSHIFUMI
MATSUURA SHIGERU
KOBAYASHI KUMIKO
SOEDA KOICHI

(30)Priority

Priority number : 10291184 Priority date : 13.10.1998 Priority country : JP

(54) LIQUID ACCELERATOR FOR CEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the quick setting property of a liquid accelerator for cement by specifying the molar ratio of Al_2O_3 component to SO_3 component in an aqueous suspension mainly comprising Al_2O_3 and SO_3 components.

SOLUTION: This liquid accelerator for cement is an aqueous suspension mainly comprising Al_2O_3 and SO_3 , in which the molar ratio of (Al_2O_3/SO_3) is 0.35-0.5 and both excellent initial quick setting property and excellent strength development are manifested. The liquid accelerator preferably consists of 8-15 wt.% Al_2O_3 , 15-25 wt.% SO_3 and water. When added with 1-15 wt.% SiO_2 on top of that, adhesion to sprayed surfaces is improved, the initial strength of cement is increased and long-term strength is also augmented. When a particle diameter $d(50)$ and $d(90)$ both based on the cumulative size distribution of suspended particles in the aqueous suspension is 1-35 μm and 20-500 μm respectively, the suspension is preferably excellent in stability.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] the aqueous suspension which uses 2Oaluminum3 component and SO3 component as a principal component — it is — the mole ratio (A/S ratio) of 2Oaluminum3 component in liquid, and SO3 component — a $0.35 \leq A/S$ ratio — the liquid accelerating agent for cement characterized by being the range of ≤ 0.5 .

[Claim 2] The liquid accelerating agent for cement which 2Oaluminum3 component indicates to claim 1 characterized by for — 8 % of the weight or more 15 or less % of the weight and SO3 component being — 15 % of the weight or more 25 or less % of the weight, and the remainder being water.

[Claim 3] the aqueous suspension which contains SiO2 component with 2Oaluminum3 component and SO3 component — it is — the mole ratio (A/S ratio) of 2Oaluminum3 component in liquid, and SO3 component — a $0.35 \leq A/S$ ratio — the liquid accelerating agent for cement indicated to claims 1 or 2 characterized by being the range of ≤ 0.5 .

[Claim 4] The liquid accelerating agent for cement which 2Oaluminum3 component indicates to claims 1, 2, or 3 characterized by for — 15 % of the weight or more 25 or less % of the weight and SiO2 component being [for — 8 % of the weight or more 15 or less % of the weight and SO3 component] — 1 % of the weight or more 15 or less % of the weight in anhydrous conversion, and the remainder being water.

[Claim 5] The liquid accelerating agent for cement which particle-size d (50) by the accumulation particle size distribution of the suspension particle in aqueous suspension indicates to either of claims 1-4 characterized by particle-size d (90) by 1-35 micrometers and accumulation particle size distribution being 20-500 micrometers.

[Claim 6] The liquid accelerating agent for cement according to claim 1 to 5 which the content of this aluminum sulfate is below the amount of 1.5 times of more than solubility — solubility in anhydrous conversion, and contains a non-dissolved aluminum-sulfate particle, using an aluminum sulfate as 2Oaluminum3 component and SO3 component.

[Claim 7] The liquid accelerating agent for cement indicated to either of claims 1-6 which contain amines as a stabilizing agent.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the liquid accelerating agent used in case cement system ingredients, such as mortar and concrete, are sprayed and it constructs on head lining or a wall surface on the occasion of construction of a tunnel, a substructure, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] The spray method of construction which sprays mortar and concrete on a construction side directly, without using shuttering as lining methods of construction, such as a tunnel and a substructure, using an accelerating agent and the compressed air is known from the former. The dry construction method which mixes an accelerating agent beforehand into the concrete ingredient which consists of (a) cement, a fine aggregate, and coarse aggregate, sprays this mixed powder, adds water and sprays this spray method of construction as freshly mixed concrete in nozzle this side, (b) cement and a fine aggregate, coarse aggregate, and water are kneaded, it considers as freshly mixed concrete, and there is a wet construction method which sprays this and adds an accelerating agent in nozzle this side. Also in which method of construction, fine-particles accelerating agents, such as a calcium aluminates system and a calcium sulfoaluminate system, have been used from the former as an accelerating agent. This accelerating agent disperses, in case it adds to concrete, since it is fine particles, it is difficult to add an initial complement stably, and since sufficient mixing with concrete is not performed, it has the problem from which the concrete hardening object with which it was sprayed tends to become heterogeneity. Furthermore, a lot of dust was generated by scattering of a fine-particles accelerator, and there was a problem of worsening work environment.

[0003] In order to cancel these faults, the accelerating agent of the liquid type which consists of a silica sol, an aluminum system compound, etc. is devised until now. These accelerating agents become homogeneous [the concrete hardening object with which the initial complement could be added to stability without dispersing when it sprayed, and being added by concrete, since it was a liquid at the time of construction, therefore it was sprayed], and there is little generating of dust, and they have an advantage, such as being easy to deal with it. However, it was hard to say that the quick setting engine performance of an accelerating agent present liquid type is enough, and after the accelerating agent was mixed by concrete for presenting practical use, the initial set engine performance by the accelerating agent for less than several minutes needs to be improved.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention solves the above-mentioned problem in the conventional liquid accelerating agent, and is to offer the liquid accelerating agent excellent in the manifestation of early age strength.

[0005]

[Means for Solving the Problem] namely, the aqueous suspension with which this invention uses (1) aluminum₂O₃ component and SO₃ component as a principal component — it is — the mole ratio (A/S ratio) of aluminum₂O₃ component in liquid, and SO₃ component — a $0.35 \leq A/S$ ratio — it is related with the liquid accelerating agent for cement characterized by being the range of ≤ 0.5 . This liquid accelerating agent has the desirable thing whose — 8 % of the weight or more 15 or less % of the weight and SO₃ component (2) aluminum₂O₃ component is — 15 % of the weight or more 25 or less % of the weight for that concrete amount of components and whose remainder is water, for example.

2Oaluminum3 component and SO3 component demonstrate the initial quick setting nature which was excellent by [above-mentioned] being within the limits, and strong manifestation nature.

[0006] furthermore, the aqueous suspension with which the above-mentioned liquid accelerating agent of this invention contains SiO2 component with (3) aluminum2O3 component and SO3 component -- it is -- the mole ratio (A/S ratio) of aluminum2O3 component in liquid, and SO3 component -- a $0.35 \leq A/S$ ratio -- it is characterized by being the range of ≤ 0.5 . This liquid accelerating agent has the desirable thing whose -- 15 % of the weight or more 25 or less % of the weight and SiO2 component -- 8 % of the weight or more 15 or less % of the weight and SO3 component is [that concrete amount of components] -- 1 % of the weight or more 15 or less % of the weight in anhydrous conversion for (4) aluminum2O3 component and whose remainder is water, for example. By containing a silica component, while the adhesion over a spray side improves and raising the early age strength of cement, it contributes also to improvement of long age strength.

[0007] Moreover, the above-mentioned liquid accelerating agent of this invention has that desirable whose particle-size d (90) according [particle-size d (50) by the accumulation particle size distribution of the suspension particle in (5) aqueous suspension] to 1-35 micrometers and accumulation particle size distribution is 20-500 micrometers. When a suspension particle is in above-mentioned within the limits, the dispersibility of a particle is maintained good and it excels in the stability as aqueous suspension.

[0008] Furthermore, using an aluminum sulfate as (6) aluminum2O3 component and SO3 component, the content of this aluminum sulfate is below the amount of 1.5 times of more than solubility -- solubility in anhydrous conversion, and the above-mentioned liquid accelerating agent of this invention contains the thing containing a non-dissolved aluminum-sulfate particle. Moreover, what contains amines as (7) stabilizing agents is included. The stability of suspension improves further by being able to obtain the aqueous suspension of a moderate A/S ratio, and containing amines by using the aluminum sulfate more than solubility.

[0009]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, it is based on an operation gestalt and this invention is explained concretely. the aqueous suspension which the liquid accelerating agent of this invention uses 2Oaluminum3 component and SO3 component as a principal component, and contains a silica (SiO2 component) preferably -- it is -- the mole ratio (A/S ratio) of 2Oaluminum3 component in liquid, and SO3 component -- a $0.35 \leq A/S$ ratio -- it is characterized by being the range of ≤ 0.5 .

[0010] 2Oaluminum3 component in the liquid accelerating agent of this invention is contained as suspension particles, such as an alumina (aluminum 2O3) particle which it is contained as aluminum ion which dissolves into liquid, and is distributed in liquid, an aluminum-hydroxide [aluminum (OH)3] particle, and an aluminium-sulfate-hydrate particle. Specifically, it is supplied from the raw materials containing aluminum, such as aluminium compounds, such as water-soluble aluminum salts, such as an aluminum sulfate, an aluminium nitrate, and a sodium aluminate, an aluminum hydroxide, an activated alumina, and alumina gel, alum, metakaolin, and acid clay, such mixture, etc. Moreover, SO3 component is supplied from sulfates, such as an aluminum sulfate, magnesium sulfate, a sodium sulfate, and a calcium sulfate. In addition, an aluminum sulfate is desirable as what has both the components of 2Oaluminum3 component and SO3 component.

[0011] the liquid accelerating agent of this invention -- the mole ratio (aluminum2O3 component / SO3 component, an A/S ratio, and brief sketch) of 2Oaluminum3 component in liquid, and SO3 component -- a $0.35 \leq A/S$ ratio -- it is adjusted to the range of ≤ 0.5 . If this mole ratio has low quick setting nature at less than 0.35 and exceeds 0.5, the manifestation of the early age strength of the cement from dozens of minutes to dozens of hours will fall, and the stability as liquid is spoiled, and storage stability deteriorates. As each amount of components, SO3 component has [2Oaluminum3 component] -- 15 % of the weight or more 25 or less desirable % of the weight 8 % of the weight or more to 15 or less % of the weight.

[0012] When using an aluminum sulfate as 2Oaluminum3 component and SO3 component, the content of an aluminum sulfate is anhydrous conversion and below the amount of 1.25 times of more than solubility -- solubility is preferably suitable for it below the amount of 1.5 times of more than solubility -- solubility. By using the aluminum sulfate of this density range, the aqueous suspension which contains a non-dissolved aluminium-sulfate-hydrate particle as a suspension particle is obtained. In this case, the quantitative ratio of 2Oaluminum3 component and SO3 component is an oxide

conversion quantitative ratio containing both aluminium-sulfate-hydrate particle which is not dissolved in liquid, and aluminum sulfate which dissolved. In addition, since the A/S ratio of an aluminum sulfate is about 0.33, if this is used independently, it will separate from the range of the A/S ratio of this invention. Therefore, in using an aluminum sulfate, 2Oaluminum3 component is filled up independently and it adjusts a mole ratio so that it may become the range of the above-mentioned A/S mole ratio.

[0013] In addition, if there are few aluminum-sulfate considerable amounts in aqueous suspension than the solubility, sufficient initial set engine performance will not be obtained. On the other hand, when an aluminum-sulfate considerable amount increases more sharply than the amount of 1.5 times of solubility, although the initial set engine performance improves, the stability of aqueous suspension is spoiled gradually, and precipitate generates it, and it has a possibility of blocking the feeding pump and liquid-sending pipe of an accelerating agent. Incidentally, the solubility to the water of a 25-degree C aluminum sulfate is 38.5g/100g water (physicochemistry lexicon) in anhydrous conversion, and when many aluminum-sulfate components contain from this, its engine performance improves.

[0014] The liquid accelerating agent of this invention contains a silica particle (SiO₂ component) preferably. If added by mortar or concrete, gelation will advance quickly, and this silica particle gives adhesiveness to mortar or concrete, and raises the adhesion to a spray side. Moreover, several addition hours promote the hydration of the alite component in cement, or a belite component, and while raising an early-age-strength manifestation, it acts effective also in improvement of long age strength.

[0015] - 1 % of the weight or more 15 or less % of the weight is suitable for the content of the above-mentioned silica component to the whole accelerating-agent weight at anhydrous conversion, and 3 - 10% of the weight of its range is desirable. Since the content of other active principles will be restricted relatively, and quick setting nature will fall and the viscosity of liquid will become high too much if this amount is not accepted for that addition effectiveness at less than 1 % of the weight and it exceeds 15 % of the weight, it is not desirable.

[0016] The above-mentioned silica component is supplied from silica compounds, such as silica powder, silica fume, a sedimentation nature silica, an aluminosilicate, a smectite or smectite mold magnesium silicates, and such mixture. Among these, a sedimentation nature silica is desirable. Sedimentation nature silicas are the settlings of the silica which silicic-acid alkali metal and an acid (generally inorganic acid) are made to react, and is produced, and tend to discover the above-mentioned operation effectiveness of a silica.

[0017] The liquid accelerating agent of this invention is aqueous suspension, and contains various suspension particles, such as an alumina particle, an aluminum-hydroxide particle, an aluminium-sulfate-hydrate particle, and a silica particle, as a suspension particle. In liquid, these particles are condensed in part and distributed. As for the grain size of these suspension particles, it is desirable that particle-size d (50) by accumulation particle size distribution is 1-35 micrometers, and particle-size d (90) by accumulation particle size distribution is 20-500 micrometers. In addition, particle-size d (50) by accumulation particle size distribution means the particle size whose accumulation value is 50 % of the weight in the accumulation particle size distribution accumulated from the one where the particle size of the particle currently distributed is smaller. Similarly, particle-size d (90) by accumulation particle size distribution means the particle size whose accumulation value is 90 % of the weight in the accumulation particle size distribution accumulated from the one where the particle size of the particle currently distributed is smaller. Such grain size can be measured by laser dispersion of the C lath grading-analysis machine. When a suspension particle is in above-mentioned within the limits, the dispersibility of a particle is secured, and it excels in the stability as aqueous suspension.

[0018] As for the liquid accelerating agent of this invention, it is desirable to contain amines with each 2Oaluminum3 component, SO₃ component, and SiO₂ component. Amines control that an aluminum component carries out deposit separation and precipitates in the above-mentioned aqueous suspension, and have the operation which raises the stability of aqueous suspension. These amines can use either fatty amine and aromatic amine and both mixture. In addition, it is desirable to contain fatty amine at least, and alkanolamine is still more desirable among fatty amines. Moreover, as alkanolamine, it is desirable to contain at least one or more kinds in monoethanolamine, diethanolamine, and triethanolamine. These alkanolamines contribute to the stability improvement of

the above-mentioned aqueous suspension further.

[0019] 0.1 – 10 % of the weight is preferably suitable for the content of the above-mentioned amines in a liquid accelerating agent, and especially its 0.2 – 8 % of the weight is desirable. Less than 0.1 % of the weight of the addition effectiveness is [the content of amines] insufficient, and since there is a possibility of having a bad influence on the inside long age strength of concrete when it, on the other hand, exceeds 10 % of the weight, it is not desirable. It is convenient to contain the dispersant of an organic system generally known for within the limits which does not spoil the stability of liquid other than an above-mentioned component in this liquid accelerating agent at all.

[0020] In case the above-mentioned liquid accelerating agent of this invention sprays the cement mortar thru/or concrete which kneaded, it is before a spray nozzle, and adds and uses the specified quantity for these cement ingredients. The class of cement of the charge of a spraying material is not limited. Blended cement, such as Portland cement, such as ordinary portland cement and high-early-strength Portland cement, Portland blast furnace cement, pozzolanic cement, and fly ash cement, etc. can be used widely. Moreover, a cement ingredient may contain the chemical admixture and the various textile materials which are usually used, such as admixture, such as cement dispersing agents, such as a water reducing agent and an AE water-reducing agent, and a thickener, silica fume and fly ash, and limestone impalpable powder.

[0021]

[Working Example(s) and Comparative Example(s)] Hereafter, an example shows this invention concretely. In addition, these examples do not limit this invention.

[0022] In the room temperature with example 1 and example of comparison 1 temperature of 25 degrees C, each accelerating-agent A-G which consists of aqueous suspension of combination shown in Table 1 was prepared. Moreover, accelerating-agent I-M which added amines was adjusted to this about the accelerating agent C of Table 1 (Table 2). As these raw materials, the aluminum sulfate, the activated alumina (gamma-alumina type), and the sedimentation nature silica were used. In addition, the concentration of the aluminum sulfate of an accelerating agent (A-M) is larger than the 25 degrees C solubility 38.5g/100g water, and is the aqueous suspension which the non-dissolved aluminum-sulfate particle suspended in liquid. This aluminum-sulfate particle was checked by observation of a polarization microscope.

[0023]

[Table 1]

急結剤		Al ₂ O ₃ (wt%)	SO ₃ (wt%)	A/S モル比	SiO ₂ (wt%)	水分 (wt%)	硫酸 Al 濃度 (g/100g 水)	懸濁粒子径 (μm)	
								d(50)	d(90)
実施例	A	11.5	21.0	0.43	—	67.5	44.3	16.5	50.7
	B	10.0	18.0	0.44	7.0	65.0	39.5	27.4	168
	C	9.5	20.0	0.37	5.0	65.5	43.5	22.8	141
	D	11.5	20.0	0.45	4.0	64.5	44.2	25.3	135
	E	12.5	20.0	0.49	3.0	64.5	44.2	20.1	126
	F	12.0	24.0	0.39	6.0	58.0	59.0	33.8	246
比較	G	7.0	20.0	0.27	5.0	68.0	41.9	22.2	153
	H	15.0	17.0	0.69	6.0	62.0	39.1	20.4	164

[0024]

[Table 2]

表 2 アミン類含有

急結剤		Al ₂ O ₃ (wt%)	SO ₃ (wt%)	A/S モル比	SiO ₂ (wt%)	水分 (wt%)	アミン類成分 (wt%)
実施例	I	11.2	19.4	0.45	3.9	62.5	MEA 3
	J	11.1	19.2	0.45	3.8	61.9	DEA 4
	K	10.6	18.4	0.45	3.7	59.3	DEA 8
	L	10.9	19.0	0.45	3.8	61.3	TEA 5
比較	M	9.8	17.0	0.45	3.4	54.8	DEA 15

MEA:モノエタノールアミン、DEA:ジエタノールアミン、TEA:トリエタノールアミン

[0025] The stability test was carried out about each accelerating agent of example 2 and example of comparison 2 Table 1 and 2. The following accelerated tests performed the stability test. First, 500ml of each liquid accelerating agent was put into the transparent plastic container, and it was contained to the equipment which can carry out temperature control. Next, after lowering the inside of equipment to 0 degree C and holding it for 6 hours, to 40 degrees C, it applied for 6 hours and the temperature up was carried out, and it held at 40 degrees C for 6 hours. Then, to 0 degree C, it applied in 6 hours and the temperature was lowered. The trial was continued during January – March by having made this into 1 cycle, and the description of each accelerating agent of one month and three months after was observed. This result is shown in Table 3.

[0026]

[Table 3]

急結剤	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
1 月後	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○
3 月後	○	○	○	○	○	△	○	×	○	○	○	○	○

(注) ○ : 変化なし良好、△ : 凝集物少量存在、やや不良、× : 凝集物多量存在、不良

[0027] It examined by manufacturing the concrete of combination shown in Table 4, and spraying using each accelerating agent shown in example 3 and example of comparison 3 Table 1 and 2. This trial fed the kneaded concrete gunning material with the pump, added the accelerating agent 12% of the weight to cement 3m before the spray nozzle, and sprayed the shuttering for a pull out trial, and a wood form. As hardenability ability evaluation of spraying beam concrete, the pull out trial was performed about the thing of the 3-hour age and 24-hour age after coagulation termination, and the compressive strength trial followed the specimen (diameter [of 50mm] x die length of 100mm) which carried out core omission of the thing of the age and the 91-day age from the wood-form specimen on the 28th. In addition, it sprayed after accelerating-agent addition and viewing and tactile feeling estimated description. This result was shown in Table 5. As shown in Table 5, each example of this invention showed the quick setting nature in which sprayed and the condition was well excellent. On the other hand, although the quick setting nature of the example H of a comparison was good, the examples G and M of a comparison had poor quick setting nature. Moreover, in the strength test, as for each example of this invention, reinforcement showed good high quick setting nature for 3 hours. On the other hand, the example G of a comparison had low reinforcement, and, as for the example H of a comparison, showed the inclination for reinforcement and 24-hour reinforcement to be low for 3 hours for 3 hours. About the example M of a comparison, reinforcement was low through all the age.

[0028]

[Table 4]

表 4 コンクリート配合

単位量(kg/m ³)				W/C (%)	s/a (%)
水	セメント	細骨材	粗骨材		
200	500	997	634	40	60

セメント : 早強ポルランドセメント (比重 3.14, 太平洋セメント社製品)

細骨材 : 小笠産陸砂 (比重 2.60)

粗骨材 : 岩瀬産硬質砂岩碎石 (比重 2.64)

[0029]

[Table 5]

	急結剤	急結性	プルアウト試験値 (MPa)		圧縮強度(MPa)	
			3時間	24時間	28日	91日
実施例	A	良好	2.6	15.6	47.3	52.1
	B	良好	3.0	17.1	51.5	59.8
	C	良好	2.5	16.8	50.6	57.1
	D	良好	3.2	17.2	51.5	58.6
	E	良好	3.3	15.5	49.8	56.9
	F	良好	3.7	18.3	51.1	60.2
比較	G	不良	1.4	15.2	49.1	58.0
	H	良好	2.1	11.4	47.7	57.4
実施例	I	良好	2.9	17.3	49.6	57.5
	J	良好	3.1	16.8	48.5	56.5
	K	良好	2.4	15.2	46.9	54.3
	L	良好	2.5	15.7	47.2	53.7
比較	M	不良	1.0	10.5	37.8	44.2

[0030]

[Effect of the Invention] By using for cement system spraying materials, such as mortar and concrete, the accelerating agent of this invention can acquire the effectiveness excellent in quick setting nature and on-the-strength manifestation nature. Moreover, it excels in the stability as liquid and prolonged preservation is possible. Furthermore, since it is a liquid, the dust at the time of use can avoid aggravation of work environment few.

[Translation done.]

LIQUID ACCELERATOR FOR CEMENT

Publication number: JP2000185952

Publication date: 2000-07-04

Inventor: HOSOKAWA YOSHIFUMI; MATSUURA SHIGERU;
KOBAYASHI KUMIKO; SOEDA KOICHI

Applicant: TAIHEIYO CEMENT CORP

Classification:

- international: **C04B40/00; C04B40/00**; (IPC1-7): C04B22/14;
C04B22/06; C04B24/12; E21D11/10; C04B103/12

- european: C04B40/00D4

Application number: JP19990289912 19991012

Priority number(s): JP19990289912 19991012; JP19980291184 19981013

Report a data error here

Abstract of JP2000185952

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the quick setting property of a liquid accelerator for cement by specifying the molar ratio of Al_2O_3 component to SO_3 component in an aqueous suspension mainly comprising Al_2O_3 and SO_3 components. **SOLUTION:** This liquid accelerator for cement is an aqueous suspension mainly comprising Al_2O_3 and SO_3 , in which the molar ratio of (Al_2O_3/SO_3) is 0.35-0.5 and both excellent initial quick setting property and excellent strength development are manifested. The liquid accelerator preferably consists of 8-15 wt.% Al_2O_3 , 15-25 wt.% SO_3 and water. When added with 1-15 wt.% SiO_2 on top of that, adhesion to sprayed surfaces is improved, the initial strength of cement is increased and long-term strength is also augmented. When a particle diameter $d(50)$ and $d(90)$ both based on the cumulative size distribution of suspended particles in the aqueous suspension is 1-35 μm and 20-500 μm respectively, the suspension is preferably excellent in stability.

.....
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.